

75/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008159204

WPI Acc No: 90-046205/199007

XRAM Acc No: C90-020086

XRPX Acc No: N90-035474

**Insulating coating prodn. on electroconductive substrate - using curable polycondensate of silicon cpd. or mixt. or oligomer contg. polymerisable gps.**

Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG (FRAU ); FRAUNHOFER-GES FORD ANGE (FRAU ); FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU )

Inventor: SCHMIDT H; WOLTER H

Number of Countries: 015 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 354489	A	19900214	EP 89114454	A	19890804		199007 B
DE 3826715	A	19900222	DE 3826715	A	19880805		199009
JP 2088683	A	19900328	JP 89200414	A	19890803		199019
US 5116472	A	19920526	US 89384803	A	19890725	C25D-013/04	199224
DE 3826715	C	19920709	DE 3826715	A	19880805	B05D-007/26	199228
EP 354489	B1	19941123	EP 89114454	A	19890804	C09D-183/04	199445
DE 58908654	G	19950105	DE 508654	A	19890804	C09D-183/04	199506
			EP 89114454	A	19890804		

Priority Applications (No Type Date): DE 3826715 A 19880805

Cited Patents: A3...9116; EP 352339; No-SR.Pub; US 3840393

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------	-------	-------------	--------

EP 354489	A	G	13				
-----------	---	---	----	--	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

US 5116472	A		9				
------------	---	--	---	--	--	--	--

DE 3826715	C		10				
------------	---	--	----	--	--	--	--

EP 354489	B1	G	15				
-----------	----	---	----	--	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

DE 58908654	G			Based on		EP 354489	
-------------	---	--	--	----------	--	-----------	--

Abstract (Basic): EP 354489 A

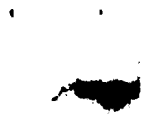
In applying an insulating coating to an electroconductive substrate, the novel features are that (a) a polycondensate (I) is prep'd. from one or more Si cpds. (II), each of which has hydrolysis-sensitive X gp(s). and/or OH gp(s). attached to Si and at least one of which also has Y gp(s)., which can take part in a polymerisation reaction, or a corresp. oligomer; (b) (I) is applied to the substrate; and (c) the coating is cured by polymerisation involving the Y gps.

In (II), the X gps. are halogen, esp. Cl, 1-4C alkoxy or 1-4C acyloxy; and the Y gps. vinyl or gamma-methacryloxypropyl. (II) may also contain Z gp(s)., which provide a functional gp. that can be converted to a charged gp., pref. is an amino or mono- or di-alkylamino gp., esp. gamma-aminopropyl, N-beta-aminoethyl-gamma-aminopropyl or the corresp. N-(m)ethyl and N,N-di(m)ethyl-substd. gps.; plasticiser V gps., esp. phenyl gps.; and/or R gps. (R = a satd. aliphatic hydrocarbyl gp., with 1-8C). (II) have 3 or pref. 4X or OH gps. attached to Si.

USE/ADVANTAGE - The process is claimed for coating a metal substrate, esp. Al,Cu,Fe or an alloy of these. It is also suitable for coating other metals, e.g. Zn,Cr,Ni,Pb,Sn,Ti,V,Ag, and alloys, esp. stainless steel. The coatings have high thermal and chemical stability and the required electrical properties. The coating can be applied by the electrophoretic method, which is esp. useful for substrates of irregular shape.

Title Terms: INSULATE; COATING; PRODUCE; ELECTROCONDUCTING; SUBSTRATE; CURE ; POLYCONDENSATION; SILICON; COMPOUND; MIXTURE; OLIGOMER; CONTAIN; POLYMERISE; GROUP

Derwent Class: A26; A82; A85; G02; L03; M13; P42



International Patent Class (Main): B05D-007/26; C09D-183/04; C25D-013/04  
~~International Patent Class (Additional): B05D-001/18; B05D-003/10;~~  
C09D-005/25; C09D-005/44; C25D-013/06; H05K-003/44  
File Segment: CPI; EngPI



4  
①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 38 26 715 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 38 26 715.2-45  
㉑ Anmeldetag: 5. 8. 88  
㉒ Offenlegungstag: 22. 2. 90  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 9. 7. 92

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 05 D 7/26**  
B 05 D 3/10  
B 05 D 1/18  
C 25 D 13/06  
C 09 D 5/25  
C 09 D 183/04  
C 09 D 5/44  
H 05 K 3/44

88/21929-15C

DE 38 26 715 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑦④ Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000  
München

⑦⑦ Erfinder:

Wolter, Herbert, Dr., 6975 Gerchsheim, DE; Schmidt,  
Helmut, Dr., 8705 Zelligen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US	46 06 933
US	45 85 669
US	33 89 114
EP	02 00 828 A1

⑤④ Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einem isolierenden Überzug und härtpbarer Isolationslack

DE 38 26 715 C 2

loxy-C<sub>1-4</sub>-alkyl, insbesondere Methacryloxypropyl.

Bevorzugte Reste Z verfügen über eine oder mehrere (vorzugsweise an einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest gebundene) Gruppe NR'<sub>2</sub> (R' = H und/oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl), insbesondere -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Die beiden letztgenannten Gruppen werden insbesondere dann eingesetzt, wenn eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit des resultierenden Polykondensats gewünscht wird. Andere erfindungsgemäß verwendbare Reste Z sind z. B. -COOH und -SO<sub>3</sub>H, die im Gegensatz zu den oben genannten Aminogruppen zu einem negativ geladenen Polykondensat führen können.

Vorzugsweise umfassen die Siliciumverbindungen A auch mindestens eine Verbindung, die über weichmachende Gruppen V verfügt. Diese Gruppen dienen dazu, dem gehärteten Überzug eine gewisse Elastizität zu verleihen, die erforderlich sein kann, um die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Überzug und Substrat auszugleichen. Bevorzugte Gruppen V sind Gruppen mit einem aromatischen Rest, insbesondere Phenyl, Toly, Xyl, und Benzyl. Selbstverständlich kann der Phenylrest außer mit Alkylgruppen auch mit anderen Gruppen, wie z.B. Halogen oder Nitro, substituiert sein. Die am meisten bevorzugte Gruppe V ist jedoch der unsubstituierte Phenylrest.

Neben den oben genannten Gruppen X, Y, Z und V umfassen die Siliciumverbindungen A gegebenenfalls auch andere Reste R, vorzugsweise gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, sek- und tert-Butyl, und cycloaliphatische Reste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl. Diese Reste können gegebenenfalls auch Substituenten tragen, z.B. Halogen oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy.

Vorzugsweise sind die Reste der soeben genannten Kategorien in den Siliciumverbindungen A in folgenden Mengen, bezogen auf die Gesamtanzahl dieser Gruppen vorhanden:

35 bis 75 Molprozent, vorzugsweise 45 bis 60 Molprozent, und insbesondere 50 bis 55 Molprozent Gruppen X und/oder OH-Gruppen;

5 bis 30 Molprozent, vorzugsweise 10 bis 20 Molprozent, und insbesondere 12 bis 18 Molprozent Gruppen Y;

0 bis 10 Molprozent, vorzugsweise 0 bis 5 Molprozent, und insbesondere 0 bis 3 Molprozent Gruppen Z;

5 bis 30 Molprozent, vorzugsweise 10 bis 20 Molprozent, und insbesondere 12 bis 18 Molprozent Gruppen V;

0 bis 30 Molprozent, vorzugsweise 5 bis 25 Molprozent, und insbesondere 10 bis 20 Molprozent Gruppen R.

Spezielle Beispiele für (zum Großteil im Handel erhältliche) Siliciumverbindungen A, die eingesetzt werden können, um die obigen Verhältnisse zu realisieren, sind:

(a)  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Methylvinyl-dichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyl-tris( $\beta$ -methoxyethoxy)silan; wegen der in diesen Verbindungen vorhandenen Gruppen Y sind diese Verbindungen insbesondere für die organische Vernetzung (Härtung) des Isolations-

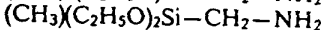
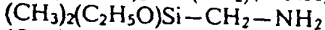
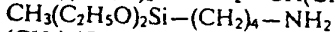
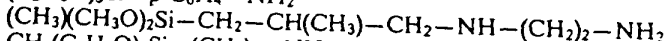
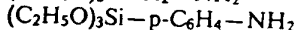
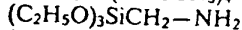
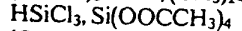
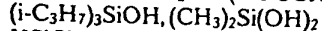
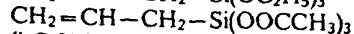
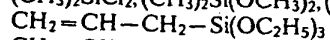
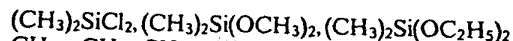
lacks von Bedeutung;

(b) Diphenyldichlorsilan, Diphenyldimethoxysilan und Diphenyldiethoxysilan; wegen der in diesen Verbindungen vorhandenen Gruppen V werden diese Verbindungen eingesetzt, um dem fertigen Überzug eine gewisse Elastizität zu verleihen;

(c)  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{n- oder i-OC}_3\text{H}_7)_4$  und  $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ; derartige Verbindungen, die nach der Hydrolyse zu dreidimensionalen Verknüpfungsstellen im Polykondensatnetzwerk führen, werden vorzugsweise eingesetzt, um dem fertigen Überzug eine gewisse Härte (Kratzfestigkeit) zu verleihen;

(d)  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropylmethyldiethoxysilan, N- $\beta$ -Aminoethyl- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilan und die entsprechenden N-Mono- bzw. N,N-Di-methyl- bzw. -ethyl-silane; aufgrund der in diesen Verbindungen vorhandenen Reste Z werden diese Verbindungen besonders dann verwendet, wenn das Polykondensat durch Elektrotauchlackierung auf das Substrat aufgebracht werden soll.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare Siliciumverbindungen A, die sich nach bekannten Methoden herstellen lassen (vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968)) sind z.B.:



Vorzugsweise werden die Verbindungen der Gruppen (a) bis (d) in den folgenden Mengen, bezogen auf die Gesamtanzahl der eingesetzten Verbindungen A, verwendet:

55 bis 75 Molprozent, insbesondere 60 bis 70 Molprozent, Verbindungen der Gruppe (a);

dukte und eventuell eingesetzte polare Lösungsmittel so vollständig wie möglich aus dem Polykondensat zu entfernen. Deshalb wird es bevorzugt, nach der gründlichen Wäsche des Polykondensats dieses zu trocknen und daraufhin über eine längere Zeitspanne, z.B. 0,5 bis 4 Stunden, einer erhöhten Temperatur, z.B. 120 bis 200°C, auszusetzen. Trocknung und Wärmebehandlung erfolgen vorzugsweise im Vakuum.

Das so erhaltene, gründlich von anorganischen Materialien befreite und getrocknete Polykondensat ist möglicherweise noch nicht ausreichend viskos, um einen befriedigenden Überzug zu liefern. Eine zu geringe Viskosität hat nämlich zur Folge, daß der Lack (das Polykondensat) nach dem Aufbringen auf das Substrat und vor der Härtung zum Verlaufen neigt, was zu einer ungleichmäßigen Beschichtungsdicke führen kann und deshalb unerwünscht ist. Erfindungsgemäß wird es deshalb in den meisten Fällen bevorzugt, die rheologischen Eigenschaften des Polykondensats, insbesondere dessen Zähigkeit (Viskosität) so einzustellen, daß das Polykondensat sich zwar noch im in der Regel verwendeten Beschichtungslösungsmittel zufriedenstellend löst, aber doch so viskos ist, daß es, einmal auf das Substrat aufgebracht, praktisch nicht mehr zum Verlaufen neigt. Die Einstellung der rheologischen Eigenschaften gelingt z.B. durch eine Vorhärtung (Vorvernetzung), die unter Bedingungen durchgeführt wird, die dazu führen, daß z.B. ein Teil der Gruppen Y (und gegebenenfalls der Gruppen R) bereits an einer Polymerisationsreaktion teilnehmen. Dies kann auf üblichem Wege bewerkstelligt werden, z.B. indem man das Polykondensat eine gewisse Zeit einer erhöhten Temperatur, vorzugsweise einer Temperatur zwischen 200 und 250°C aussetzt, bis sich dessen Viskosität im gewünschten Bereich befindet. Die Überwachung der Viskosität kann durch geeignete, für diesen Zweck wohl bekannte Apparaturen erfolgen. Der in den meisten Fällen günstigste Viskositätsbereich kann aber auch rein empirisch bestimmt werden, indem man die Polymerisation (Vorvernetzung) zu dem Zeitpunkt abbricht, zu dem das erhitzte Polykondensat nicht mehr zu Tropfenbildung neigt, sondern Fäden zieht.

Will man das Polykondensat bei niedrigen Temperaturen oder gar bei Raumtemperatur vorvernetzen, empfiehlt es sich, kleine Mengen an thermischem Polymerisationskatalysator oder UV-Starter zuzugeben und die Vorvernetzung dann durch Temperaturerhöhung oder Belichtung mit UV-Licht einzuleiten.

In jedem Fall muß darauf geachtet werden, daß die Vorvernetzung nicht zu weit fortschreitet, da sonst eine sprödelastische Masse erhalten wird, die zu keinen klaren Lösungen mehr führt. Während der Vorvernetzung eventuell gebildete kleine Harzbröckchen können aber durch Filtration, gegebenenfalls nach Auflösen des Polykondensats in einem geeigneten Lösungsmittel, entfernt werden.

Vor dem eigentlichen Beschichtungsvorgang wird die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats vorzugsweise vorbehandelt, insbesondere gereinigt und eventuell aktiviert. Die Entgratung von Kanten ist empfehlenswert. Gegebenenfalls kann die Oberfläche vor der Beschichtung mit einem Haftvermittler (z.B. monomeren Silanen) behandelt werden. Ein geeigneter Primer insbesondere für Aluminiumoberflächen ist z.B. Aminopropyltrimethoxysilan.

Erfindungsgemäß kann das Aufbringen des (vorzugsweise vorvernetzten) Polykondensats auf das Substrat auf jede für diesen Zweck geeignete und bekannte Art und Weise erfolgen, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Schleudern, Rakeln etc. Eine Tauchbehandlung und insbesondere eine Elektrotauchlackierung werden jedoch bevorzugt.

Für die Beschichtung durch Tauchen wird das Polykondensat zweckmäßigerweise in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. In der Regel löst sich insbesondere das vorvernetzte Polykondensat nur in unpolaren bzw. wenig polaren Lösungsmitteln, so daß für diesen Zweck aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe besonders gut geeignet sind. Toluol und die Xylole sind die am meisten bevorzugten Lösungsmittel, obwohl auch andere Lösungsmittel, z.B. Essigester oder Butylacetat, zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen können.

Das Gewichtsverhältnis Polykondensat zu Lösungsmittel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5:1 bis 2:1, insbesondere von 0,75:1 bis 1,5:1. Das jeweils optimale Verhältnis hängt unter anderem auch von der gewünschten Schichtdicke ab. Es kann sich als vorteilhaft erweisen, die gewünschte Schichtdicke nicht durch einen einzigen Tauchvorgang zu bewerkstelligen, sondern eine Mehrfachbeschichtung durch mehrmaliges Eintauchen in die Lacklösung durchzuführen. In diesem Zusammenhang ist es empfehlenswert, vor jedem neuen Eintauchen eine Zwischenhärtung des Polykondensats durchzuführen, um dieses soweit zu vernetzen, daß sich dieses beim nächsten Eintauchvorgang vorzugsweise nicht mehr merklich in der Lacklösung löst. Eine Zwischenhärtung kann z.B. erfolgen, indem man die Beschichtung zuerst an der Luft trocknen läßt und dann für kurze Zeit, z.B. 10 bis 15 Minuten, auf erhöhte Temperatur, z.B. 200 bis 220°C, erhitzt. Bei der Zwischenhärtung sollte darauf geachtet werden, daß das Polykondensat nicht zu stark vernetzt, was eventuell dazu führen würde, daß bei der anschließenden Beschichtung die Lacklösung den bereits vorhandenen Überzug nicht mehr zufriedenstellend benetzt.

Nach dem einzigen oder letzten Tauchvorgang wird zweckmäßigerweise eine Endhärtung vorgenommen, z.B. indem man die Beschichtung zunächst an der Luft trocknen läßt und dann für eine längere Zeitspanne, z.B. 1 bis 2 Stunden, auf eine Temperatur im Bereich von 220 bis 270°C erhitzt. Die für den jeweiligen Einzelfall optimalen Bedingungen hängen unter anderem von der Zusammensetzung des Polykondensats (Ausgangsverbindungen A) und der Behandlung des Polykondensats vor der eigentlichen Beschichtung ab, können aber durch Routineversuche ohne weiteres ermittelt werden.

Wie für die Vorvernetzung gilt auch für die Zwischen- bzw. Endhärtung, daß nicht notwendigerweise Temperaturen über 200°C eingesetzt werden müssen. So kann man die erforderliche Temperatur z.B. durch Einsatz eines thermischen Polymerisationsinitiators, wie z.B. Benzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril, erheblich senken. Wird eine Vernetzung bzw. Härtung bei Raumtemperatur gewünscht, so kann man z.B. auch einen UV-Starter einsetzen und die Härtung durch Bestrahlung mit UV-Licht durchführen. Für diesen Zweck geeignete Photoinitiatoren sind auf diesem Gebiet wohl bekannt. Lediglich beispielhaft seien die folgenden genannt: 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropyl-

Phosphorsäure; Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Citronensäure. Erfindungsgemäß werden Phosphorsäure und organische Säuren bevorzugt. Die Menge der zugegebenen Säure soll vorzugsweise nur so groß sein, daß alle vorhandenen protonierbaren Gruppen protoniert werden. Insbesondere wird sogar ein leichter Unterschub an Säure eingesetzt. Zu große Mengen an Säuren führen zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Emulsion, was zur Folge haben kann, daß neben der elektrochemischen Abscheidung des Polykondensats an der Kathode in merklichem Ausmaß auch Elektrolysevorgänge auftreten, die naturgemäß nachteilig und deshalb unerwünscht sind. Aus diesem Grund sollte auch die Spannung nicht zu hoch gewählt werden.

Die optimalen Abscheidungsbedingungen variieren naturgemäß mit der Zähigkeit des Harzes, dem Substrat, der Zahl der vorhandenen geladenen Gruppe, der gewünschten Schichtdicke usw. Geeignete Spannungen liegen normalerweise im Bereich von 10 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Volt. Zweckmäßigerweise wird während der Elektrottauchlackierung gerührt.

Nach der Elektrottauchlackierung kann die beschichtete Kathode von eventuell anhaftenden Emulsionströpfchen befreit werden, indem man sie mit Wasser, Alkohol oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit abspült. Auch eventuell vorhandene Bohrungen können auf diese Weise freigespült werden. Daran schließt sich z.B. eine Trocknung an, gefolgt von einer Zwischen- bzw. Endhärtung, wie sie oben bereits beschrieben wurde. Auch in diesem Fall müssen eventuell zu verwendende thermische oder Photoinitiatoren bereits der Elektrottauchlackierungs-Lösung bzw. Emulsion zugesetzt werden.

An die Elektrottauchlackierung kann sich, nach vorheriger Zwischenhärtung, zum Zwecke der Vergrößerung der Schichtdicke eine normale Tauchbeschichtung (gegebenenfalls auch mehrere Tauchbeschichtungen) anschließen. Eine zweite Elektrottauchlackierung ist in der Regel nicht möglich, da der bereits vorhandene Überzug isolierend wirkt und somit den notwendigen Stromfluß verhindert.

Die Elektrottauchlackierung eignet sich insbesondere für Schichtdicken im Bereich von  $\leq 1$  bis  $40 \mu\text{m}$ .

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die erfindungsgemäß hergestellten isolierenden Beschichtungen durch eine hohe chemische und thermische Beständigkeit auszeichnen und auch hinsichtlich ihrer elektrischen Kenndaten äußerst zufriedenstellende Ergebnisse liefern. So lassen sich erfindungsgemäß mit einem isolierenden Überzug versehene Leiterplatten herstellen, die den an die herkömmlich verwendeten FR-4-Platten gestellten Anforderungen problemlos gerecht werden.

Durch den Einbau von aufladbaren Gruppen in das organisch vernetzbare Polykondensat ist es zudem möglich, das Substrat im Wege der Elektrottauchlackierung mit dem Isolationslack zu versehen, was insbesondere dann von Vorteil ist, wenn das Substrat unregelmäßig geformt ist (viele Abtropfkanten) bzw. Bohrungen aufweist.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

#### Beispiel 1

Eine Suspension aus 3 Liter Ethanol, 357 g 85%iger KOH (5,41 Mol) und 23,9 g (0,28 Mol)  $\text{NaHCO}_3$  wurde zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde unter Rühren (KPG-Rührer) und unter Rückfluß eine Mischung aus 265 g (1,875 Mol) Methylvinylchlorosilan, 228 g (0,900 Mol) Diphenyldichlorsilan und 15,6 g (0,075 Mol) Tetraethoxysilan langsam zugetropft (innerhalb von 2,5 Stunden). Dabei bildete sich ein voluminöser weißer Niederschlag von KCl bzw. NaCl. Nach beendeter Zugabe der Silane wurde weiter 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend 15 Minuten im Eisbad gekühlt. Nach Zutropfen von 33,2 g (0,15 Mol)  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan unter Rühren innerhalb von 15 Minuten (Eisbad) wurde die Reaktionsmischung wieder aufgeheizt, 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und daraufhin ca. 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag durch Druckfiltration (Glasfaser-Vorfilter plus Membranfilter mit einem Porendurchmesser von  $1 \mu\text{m}$ ) abgetrennt und mit 400 ml Ethanol nachgewaschen. Das klare Filtrat wurde bei ca.  $80^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum (40 mbar) eingengt. Zu dem klaren, noch heißen Rückstand wurden 450 ml Wasser gegeben, worauf man die Mischung 1 Stunde am Rückfluß erhitzte. Nachdem sich die organische Phase abgetrennt hatte (30 Minuten, Temperatur ca. 60 bis  $70^\circ\text{C}$ ), wurde die wäßrige Phase durch Abpipettieren abgetrennt. Anschließend wurde dieser Vorgang wiederholt. Schließlich wurde die organische Phase in ca. 1,4 Liter Petrolether (Siedepunkt 50 bis  $70^\circ\text{C}$ ) gelöst und die Lösung zur vollständigen Entfernung noch gelöster Salze bzw. zu Neutralisation bis zur neutralen Reaktion mit Wasser (4mal je 200 ml) ausgeschüttelt.

Nach Filtration über einen hydrophobierten Filter (Entfernung von suspendiertem Wasser) wurde die gewaschene Petroletherlösung am Rotationsverdampfer eingengt. Der dickflüssige Rückstand wurde ca. 1 Stunde bei  $150^\circ\text{C}$  und 2 Stunden bei  $180^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum ausgeheizt, wodurch ca. 335 g eines farblosen bis hellgelben Basisharzes erhalten wurden.

Das so erhaltene Basisharz wurde bei  $215^\circ\text{C}$  ca. 1 Stunde unter Rühren bei offenem Kolben unter Überleiten eines Argonstromes vorvernetzt. Das sehr zähe Harz wurde dann in ca. 240 g Toluol unter Verwendung eines Rührers innerhalb von 10 Minuten gelöst. Die nach Druckfiltration (Glasfaser-Vorfilter plus Membranfilter mit einer Porenweite von  $1 \mu\text{m}$ ) klare Lösung wurde durch Zusatz von Toluol auf den gewünschten Viskositätsbereich eingestellt.

Die so erhaltene Lacklösung wurde unter den folgenden Bedingungen für die Tauchbeschichtung von Aluminium herangezogen:

Gewichtsverhältnis Polykondensat zu Toluol: ca. 1 : 0,77 (Viskosität ca.  $134 \text{ mm}^2/\text{s}$ );

Anzahl der Beschichtungen: 2;

Ziehgeschwindigkeit: 3 cm/min;

Zwischenhärtung (nach der ersten Beschichtung):

1. Trocknen an der Luft;



Tabelle

## Elektrische Eigenschaften der hergestellten Überzüge

	Geforderte Werte für FR-4 (glasfaser- verstärkte Epoxid- Harz-Platten)	Überzug von Beispiel 1 Trocken- Klima*)	Feucht- Klima**)	5
Oberflächenwiderstand $R_0(\Omega)$	$> 10^{10}$	$4,2 \cdot 10^{13}$	$5,5 \cdot 10^{12}$	10
spez. Durchgangswiderstand $\rho_D(\Omega \cdot \text{cm})$	$> 10^{11}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	$3,1 \cdot 10^{15}$	15
Durchbruchfeldstärke $E_D(\text{V/cm})$	$3 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	n. b.	20
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_R$ (bei 1 kHz)	5,5	2,85	2,71	25
Verlustwinkel $\tan \delta$ (bei 1 kHz)	$< 35 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	
*) Trocken-Klima: 50% rel. Luftfeuchtigkeit und 23°C (4 Tage)				
**) Feucht-Klima: 92% rel. Luftfeuchtigkeit und 40°C (4 Tage)				

## Beispiel 3

Unter Verwendung eines wie in Beispiel 1 hergestellten amingruppenhaltigen Polykondensates (Amingehalt 0,249 mMol pro g Harz) wurde eine Elektrotacklackierung unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

## Emulsionszusammensetzung (in Massenteilen)

H <sub>2</sub> O	vorvernetztes Harz	Xylol	35
94,4	4,7	0,9	

Säure: 1/4 äq. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (bezogen auf den Amingehalt)

Spannung: 30–40 V

Rührerdrehzahl: 200 U/min

Temperatur: 25°C

Elektrodenmaterial:

Aluminium (Kathode);

Edelstahl (Anode)

Elektrodenabstand: 1,2 cm

Nach der Elektrotacklackierung wurde die Kathode mit H<sub>2</sub>O gespült und gehärtet (10 min bei 200°C und 1 h bei 270°C).

Schichtdicke bei 30 V (1 min) bis 40 V (2 min): ca. 13 µm bis 28 µm,  
Durchschlagfestigkeit: ab 20 µm  $\geq 1$  kV

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von elektrisch leitfähigen Substraten mit einem isolierenden Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens zwei Siliciumverbindungen A, die jeweils mindestens eine an Silicium gebundene hydrolyseempfindliche Gruppe X und/oder OH-Gruppe aufweisen, wobei mindestens eine dieser Siliciumverbindungen zusätzlich mindestens einen polymerisierbaren Rest Y aufweist und mindestens eine dieser Siliciumverbindungen zusätzlich mindestens einen Rest Z besitzt, der als funktionelle Gruppe eine Gruppe aufweist, die durch Protonierung oder Deprotonierung in eine geladene funktionelle Gruppe umgewandelt wird, oder ein Oligomeres dieser Siliciumverbindungen einer Polykondensation unterwirft, das Polykondensat auf das Substrat aufbringt und den so erhaltenen Überzug durch Polymerisation unter Beteiligung der polymerisierbaren Reste aushärtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Z eine Aminogruppe, Monoalkylaminogruppe oder Dialkylaminogruppe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat durch Eintauchen in eine

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## URKUNDE

über die Erteilung des

### Patents

Nr. 38 26 715

**Bezeichnung:**

Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einem  
isolierenden Überzug und härtpbarer Isolationslack

**Patentinhaber:**

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten  
Forschung eV, 8000 München, DE

**Erfinder:**

Wolter, Herbert, Dr., 6975 Gerchsheim, DE; Schmidt, Helmut,  
Dr., 8705 Zellingen, DE

Tag der Anmeldung: 05.08.1988

München, den 09.07.1992

Der Präsident  
des Deutschen Patentamts

Prof. Dr. HäuBer

